

PAT-NO: JP406254389A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06254389 A
TITLE: GAS ADSORBENT
PUBN-DATE: September 13, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MARUO, MASATAKE
WATANABE, MITSURU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD N/A

APPL-NO: JP05347652

APPL-DATE: December 24, 1993

INT-CL (IPC): B01J020/06, A61L009/01 , A61L009/16

US-CL-CURRENT: 502/400

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a gas adsorbent excellent in adsorbing performance to ammonia, mercaptan, etc., independent of the presence of water and increasing the range of its use as a white adsorbent by incorporating cerium oxide as an effective component.

CONSTITUTION: This gas adsorbent contains ≥0.1wt.%, preferably 5-100wt.% (expressed in terms of CeO<SB>2</SB>) cerium oxide as the effective component or ≥0.1wt.%, preferably 5-100wt.% composite powder consisting of cerium oxide and titanium oxide.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-254389

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/06	Z	7202-4G		
A 6 1 L 9/01	E	7167-4C		
9/16	D	7167-4C		

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-347652	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22)出願日	平成 5 年(1993)12月24日	(72)発明者	丸尾 正剛 滋賀県草津市西波川2丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-359904	(72)発明者	渡辺 満 滋賀県草津市西波川2丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(32)優先日	平 4 (1992)12月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ガス吸着剤

(57)【要約】

【構成】セリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体を含有してなるガス吸着剤である。

【効果】アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、トリメチルアミン、硫化メチル、アセトアルデヒドなどの悪臭ガスの吸着性能に優れており、人体に直接触れる紙おむつや生理用ナプキンなどの衛生用品に用いる白色系吸着剤として特に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セリウム酸化物を有効成分として含有してなるガス吸着剤。

【請求項2】セリウム酸化物を CeO_2 として重量基準で0.1重量%以上含有する請求項1に記載のガス吸着剤。

【請求項3】セリウム酸化物を CeO_2 として重量基準で5~100重量%含有する請求項1に記載のガス吸着剤。

【請求項4】セリウム酸化物以外の成分がチタン酸化物である請求項1に記載のガス吸着剤。

【請求項5】セリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体を有効成分として含有してなるガス吸着剤。

【請求項6】複合粉体を重量基準で0.1重量%以上含有する請求項5に記載のガス吸着剤。

【請求項7】複合粉体を重量基準で5~100重量%含有する請求項5に記載のガス吸着剤。

【請求項8】チタンとセリウムとのモル比で $\text{Ti}:\text{Ce}$ が99:5:0.5~10:90の複合粉体を含有する請求項5に記載のガス吸着剤。

【請求項9】チタンとセリウムとのモル比で $\text{Ti}:\text{Ce}$ が99:1~30:70の複合粉体を含有する請求項5に記載のガス吸着剤。

【請求項10】比表面積が $100\sim400\text{m}^2/\text{g}$ の複合粉体を含有する請求項5に記載のガス吸着剤。

【請求項11】セリウム化合物、チタン化合物およびアルカリとを混合することにより、該セリウム化合物と該チタン化合物を中和し、次いで得られた生成物を分別し、乾燥してなる、セリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体。

【請求項12】請求項1乃至請求項10に記載のガス吸着剤を含有してなる衛生用品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は不快なガス、刺激性のあるガス、有毒なガスなどの種々のガスを吸着するガス吸着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】人間の生活環境で生じやすい不快なガスとしては、アンモニア、メチルメルカプタンなどのメルカプタン類、硫化水素、トリメチルアミンなどのアミン類、硫化メチル、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類などが挙げられる。また、刺激性のあるガスとしてはアンモニアなどが挙げられる。さらに、有毒なガスとしては硫黄酸化物や窒素酸化物などが挙げられる。これらのガスを除去して、生活環境を快適に保全する試みが行われており、たとえば、活性炭や活性炭に酸、アルカリなどを担持させた添着炭にガスを吸着させる方法が採られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の活性炭などのガス吸着剤は黒色であるため使用できる範囲が限られてしまう。たとえば、人体に直接触れる紙おむつや生理用ナプキンなどの衛生用品に活性炭を配合する場合は、商品の清潔感を保つために商品を黒色に着色させないような処理が必要となったり、室内の壁紙や装飾品や化粧品などに活性炭を配合する場合は、商品を所望の色に着色しにくいいため黒色系の商品にしか使用できなかったりする。また、活性炭は特にアンモニアの吸着性能が低いという問題もある。ガス吸着剤としては種々のものが市販されており、清涼感を与え、商品を所望の色に着色可能な白色のガス吸着剤としては、一般にチタン酸化物、シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、活性白土などが販売されている。しかしながら、これらの白色ガス吸着剤はガスの吸着性能が低いため、活性炭に代えて使用できるものではない。また、これらの白色ガス吸着剤は、水が存在するところで用いると、水が先に吸着してしまい、ガスを全く吸着しない。一方、チタン酸化物、セリウム酸化物などの半導体に紫外線を照射して、前記の不快なガスを分解する方法が提案されている（特開平2-273513号）が、この方法は、紙おむつ、生理用ナプキン、靴の中敷、肌着、くつ下、ふきん、タオル、足ふきマットなどの生理用品などの紫外線を照射しにくい箇所には使用できない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかねてより、白色系のガス吸着剤について種々検討を重ねてきているが、その過程において、セリウム酸化物がガスを吸着して脱臭する性能に優れていること、セリウム酸化物にチタン酸化物を複合させた複合粉体はさらにガスを吸着して脱臭する性能に優れていること、前記のセリウム酸化物や複合粉体は、水が存在するところで用いてもそれらのガスの吸着性能を保持できること、前記のセリウム酸化物や複合粉体を含有したガス吸着剤は、紙おむつ、生理用ナプキン、靴の中敷、肌着、くつ下、ふきん、タオル、足ふきマットなどの生理用品に特に好適であることなどを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明はガスの吸着性能に優れた白色系ガス吸着剤を提供することにある。

【0005】本発明のガス吸着剤はセリウム酸化物を有効成分として含有したものである。本発明においては、セリウム酸化物とはセリウムの酸化物、水酸化物、含水酸化物、オキシ塩などをいう。なお、セリウムの水酸化物とは、水酸化セリウムのような水酸基を有する物質であり、セリウムのオキシ塩とは、たとえばオキシ塩化セリウムのようなセリウム原子と酸素原子とが結合した物質である。これらのセリウム酸化物はセリウムの塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩などのセリウム化合物を加熱したり、中和したりする公知の方法によって得ることができる。たとえば、水酸化セリウムは、

塩化セリウムなどのセリウム化合物の水溶液に、必要に応じ過酸化水素の存在下、水酸化ナトリウム溶液やアンモニア水などのアルカリを滴下混合してアルカリ性に保持したり、セリウムのギ酸塩、酢酸塩溶液を過酸化水素と煮沸したり、硝酸セリウムアンモニウムを冷水で洗浄したりすることにより、酸化セリウムはこの水酸化セリウムを加熱したり、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、硝酸セリウムアンモニウムなどを高温に加熱することにより、オキシ塩化セリウムは、塩化セリウムを金属ナトリウムで還元して得られる生成物に水を加えたりすることによって得ることができる。このようにして得られた生成物を必要に応じて、分別し、洗浄し、乾燥する。分別は通常の戸過や傾斜法などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～500℃、さらには100～200℃の温度が適当である。本発明では、このセリウム酸化物をそのままガス吸着剤として使用することができるが、チタン酸化物、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ゼオライトなど、この分野で普通に使用されている物質と混合して使用することもできる。この場合、セリウム酸化物の含有量は、対象とするガスの成分やその濃度に応じ適宜設定することができるが、通常セリウム酸化物をCeO₂の重量基準に換算して0.1重量%以上、好ましくは5～100重量%、もっとも好ましくは10～100重量%含有させる。なお、本発明のガス吸着剤は、使用場面に応じて、解砕あるいは粉碎して粉末にしたり、成型して顆粒状にしたりして用いることができる。

【0006】次に、セリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体を含有した本発明のガス吸着剤について詳述する。前記の複合粉体は、セリウム酸化物とチタン酸化物との単なる混合物とは異なり、セリウム酸化物の粒子とチタン酸化物の粒子が互いに結合した複合粒子粉体であって、セリウム酸化物とチタン酸化物とが物理的あるいは化学的に接触している状態であればよい。たとえば、一方の酸化物の単一粒子またはその集合体粒子の表面に他方の酸化物の粒子が島状に分布または存在している状態、あるいは該単一粒子またはその集合体粒子の表面の全面に連続した被覆層で被覆されている状態、または一方の酸化物の粒子間の隙間に他方の酸化物の粒子が取り込まれている状態などを少なくとも部分的に保持した粉体である。本発明においては、チタン酸化物とはいわゆる酸化チタンのほか含水酸化チタンをも包含する。この複合粉体の成分組成は、ガス吸着剤として用いる場合、対象とするガスの組成により任意に変えられるが、一般にチタンとセリウムとのモル比で表してTi:Ce=99.5:0.5～10:90、特に99:1～30:70、もっとも95:5～50:50が好ましい。セリウム酸化物が前記範囲より少ない場合、水が存在するところで用いるとそのガスの吸着性能が低下したりするため好ましくない。本発明で用いる複合粉体は、

比表面積が100m²/g以上、特に100～400m²/g、さらには150～400m²/g以上のものがガスの吸着性能に優れ、また、吸着速度が速いことから好ましい。

【0007】前記の複合粉体は種々の方法によって得ることができる。たとえば(1)セリウム化合物、チタン化合物およびアルカリとを混合することにより、該セリウム化合物と該チタン化合物を中和し、次いで得られた生成物を分別し、乾燥する方法、(2)チタン酸化物の分散液にセリウム化合物とアルカリとを添加することにより、該チタン酸化物の分散液中で該セリウム化合物を中和し、セリウム化合物をチタン酸化物上に析出させ、次いで、得られた生成物を分別し、乾燥する方法などがあるが、これらの方法は、優れた特性のものが得られやすいため好ましいものであり、(1)の方法は本発明のガス吸着剤を簡便、かつ、容易に製造することができるため特に望ましいものである。前記の方法において、チタン化合物は、たとえば、チタンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩などの水可溶性チタン化合物を用いることができる。また、セリウム化合物としては、たとえば、セリウムの塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩などの水可溶性セリウム化合物を用いることができる。アルカリとしては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなど種々のものを用いることができる。前記(1)の方法においては、系のpHが8以上になるようにセリウム化合物、チタン化合物およびアルカリとを混合して、該セリウム化合物と該チタン化合物を中和する。中和方法は、セリウム化合物とチタン化合物の混合水溶液にアルカリを添加し中和する方法、セリウム化合物の水溶液にアルカリを添加し中和した後、チタン化合物とアルカリを添加し中和する方法、アルカリ水溶液にセリウム化合物とチタン化合物を添加し中和する方法、セリウム化合物、チタン化合物およびアルカリとを反応容器中に同時に添加し中和する方法などが挙げられるが、どのような方法を用いてもよい。このようにして得られた生成物を分別し、必要に応じて洗浄した後、乾燥する。分別は通常の戸過や傾斜法などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～500℃、さらには100～200℃の温度が適当である。

【0008】前記(2)の方法において用いるチタン酸化物は種々の公知の方法で得ることができる。その方法としては、たとえば、①硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物を、必要に応じて核形成用種子の存在下に、加熱加水分解する方法、②必要に応じて核形成用種子の存在下に、硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物にアルカリを添加し、中和する方法、③塩化チタン、有機チタン化合物などを気相酸化する方法、④前記①、②の方法で得たチタン酸化物を焼成する方法などが挙げられるが、

どのような方法を用いてもよい。前記(2)の方法においてはまず、前記のチタン酸化物を水などの溶媒に分散させ、必要に応じて分級して、分散液とする。次に、この分散液に系のpHが8以上になるように前記のセリウム化合物とアルカリとを添加して、チタン酸化物の分散液中でセリウム化合物を中和する。この中和方法としては、たとえば、チタン酸化物の分散液にセリウム化合物とアルカリとを同時に添加して中和する方法、セリウム化合物をチタン酸化物の分散液に添加した後、アルカリを添加して中和する方法、アルカリをチタン酸化物の分散液に添加した後、セリウム化合物を添加して中和する方法などが挙げられるが、どのような方法を用いてもよい。このようにして得られた生成物を分別し、必要に応じて洗浄した後、乾燥する。分別は通常の汙過や傾斜法などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～500℃、さらには100～200℃の温度が適当である。

【0009】なお、前記(1)、(2)の方法においては、セリウム化合物、チタン化合物、アルカリなどの濃度および添加速度、中和反応の温度、分散液中のチタン酸化物の濃度などの条件は、特に制限がなく適宜設定することができる。また、中和反応速度を制御するために尿素や塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩を用いることもできる。さらに、前記チタン酸化物の分散液に、オルソリン酸、ピロリン酸、ヘキサメタリン酸またはこれらのアルカリ塩、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの分散剤を複合粉体の吸着性能に悪影響を及ぼさない範囲で添加することもできる。

【0010】このようにして得られた複合粉体をガス吸着剤として用いる場合には、そのまま使用することができるが、前記のセリウム酸化物と同様に、チタン酸化物、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ゼオライトなどと混合して使用することもできる。この場合、複合粉体の含有量は対象とするガスの成分やその濃度に応じ適宜設定することができるが、 TiO_2 と SiO_2 の重量基準の合計量に換算して0.1重量%以上、好ましくは5～100重量%、もっとも好ましくは10～100重量%含有させる。また、使用場面に応じて、解砕あるいは粉砕して粉末にしたり、成型して顆粒状にしたりして用いることができる。

【0011】なお、前記のセリウム酸化物粉体、セリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体に、吸着性能を高めたり、粉体の親水性、親油性を調整したりするためなどに必要に応じて添加剤を加えることもできる。このような添加剤としては、たとえば、チタン酸化物、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、無機酸、無機アルカリなどの無機物やアスコルビン酸、植物油、吸水性ポリマー、吸油性ポリマー、有機酸、有機アルカリなどの有機物などが挙げられるが、使用場面に応じて適宜選択して用いることができる。

【0012】本発明のガス吸着剤を紙おむつや生理用ナプキンに用いる場合には、吸水性ポリマーの重量に対して、本発明のガス吸着剤を0.5～80重量%混合するのが好ましい。また、靴の中敷に用いる場合には、発泡体ポリマーの気泡中に本発明のガス吸着剤を分散するのが好ましい。肌着などに用いる場合には、繊維の表面に本発明のガス吸着剤を付着したり、あるいは、本発明のガス吸着剤を繊維に練り込み、次いで、エッチング処理したりするのが好ましい。

【0013】

【実施例】

実施例1

0.1mol/lの三塩化セリウム水溶液260ミリリットルに、常温で攪拌下、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を液のpHが9になるまで滴下して、生成物を得た。次に、この生成物を汙過し、洗浄し、105℃の温度で乾燥し、次いで乳鉢で粉砕して、本発明のガス吸着剤(試料A)を得た。

【0014】実施例2

20 反応容器に純水600ミリリットルを入れ、攪拌下、この反応容器に、0.1mol/lの四塩化チタン水溶液200ミリリットルと0.1mol/lの三塩化セリウム水溶液200ミリリットルを混ぜた溶液と2Nの水酸化ナトリウム水溶液とを同時に、常温で反応容器内の液のpHを9に保ちながら50分間で滴下して生成物を得た。引き続きこの生成物を汉過し、洗浄し、105℃の温度で乾燥し、次いで乳鉢で粉砕して、本発明のガス吸着剤(試料B)を得た。

【0015】実施例3

30 2mol/lの硫酸チタニル水溶液1リットルを核形成用種子の存在下に加熱加水分解して沈殿物を得た。引き続き、この沈殿物を汉過し、洗浄し、120℃の温度で乾燥してチタン酸化物を得た。次に、このチタン酸化物80gを純水1リットル中に分散させた後、常温で攪拌下、1mol/lの三塩化セリウム水溶液110ミリリットルと6Nの水酸化ナトリウム水溶液とを同時に、該分散液のpHを9に保ちながら10分間で滴下して生成物を得た。引き続きこの生成物を汉過し、洗浄し、105℃の温度で乾燥し、次いで乳鉢で粉砕して、本発明のガス吸着剤(試料C)を得た。

【0016】実施例4

実施例3において、三塩化セリウム水溶液を53ミリリットルとしたこと以外は実施例3と同様に処理して、本発明のガス吸着剤(試料D)を得た。

【0017】実施例5

50 実施例3において、三塩化セリウム水溶液を53ミリリットルとし、さらに、この三塩化セリウム水溶液中に6molの塩化アンモニウムを加え溶解させたこと以外は実施例3と同様に処理して、本発明のガス吸着剤(試料E)を得た。

【0018】比較例

実施例3の方法で得られ、セリウム酸化物による処理をしていないチタン酸化物を試料Fとした。

【0019】実施例および比較例で得られた試料(A～F)のB、E、T、法による比表面積とガスの吸着率を表1に示す。なお、試料のガス吸着率は次の方法で測定した。まず、メチルメルカプタン、硫化水素、アンモニアをそれぞれ窒素ガスで約1000ppmに希釈した。次に、試料0.1gを入れたポリエステル製の袋に前記*

表1

	試料	Ti : Ce (モル比)	粉体色	比表面積 (m ² /g)	ガス吸着率 (%)		
					メチル メルカ プタン	硫化 水素	アンモ ニア
実 施 例	1	A	0 : 100	黄色	79	73.6	100
	2	B	50 : 50	淡黄色	290	99.8	100
	3	C	90 : 10	白色	176	79.0	100
	4	D	95 : 5	白色	224	97.4	100
	5	E	95 : 5	白色	224	85.0	100
比較例	F	100 : 0	白色	290	10.7	10	100

【0021】次に、実施例および比較例で得られた試料(B、D、F)1gを高分子吸水性ポリマー(AQUALICAK-4 日本触媒社製)100gに加え混合した後、これらの混合試料からそれぞれ1gを分取し、各ポリエステル製の袋に入れた。次に、これらのポリエステル製の袋に、水30ミリリットルと空気800ミリリットルと窒素ガスで希釈したメチルメルカプタン(濃度1000ppm)のガス200ミリリットルとを導入し、密封した後5時間放置した。この後、袋内に残留したメチルメルカプタンの濃度をガスクロマトグラフで測定し、導入した希釈ガスの濃度から吸着率を算出し、結果を表2に示した。この結果から、実施例で得られた試料(B、D)は水が存在するところでもガスの吸着性能に優れており、特に紙おむつや生理用ナプキンなどの衛生用品に好適であることがわかった。

【0022】

【表2】

表2

	試料	ガス吸着率 (%)
		メチルメルカプタン
実施例2	B	36.3
実施例4	D	39.2
比較例	F	0

【0023】

【発明の効果】本発明のガス吸着剤はセリウム酸化物を有効成分として含有したものであり、種々のガスの吸着剤として有用なものである。特に、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、トリメチルアミン、硫化メチル、アセトアルデヒドなどの不快なガスの吸着性能に優れており、水が存在するところで用いてもガスの吸着性能を保持できることから、人体に直接触れる紙おむつや生理用ナプキンなどの衛生用品に用いる白色系ガス吸着剤として特に好適である。また、前記のセリウム酸化物とチタン酸化物とを複合させた複合粉体を有効成分として含有した本発明のガス吸着剤は、セリウム酸化物の吸着性能を保持し、さらに、その他のガスの吸着性能を高

めることができ、しかも、セリウム酸化物とチタン酸化物との単なる混合物に比しガスの吸着性能に優れている。この複合粉体は、酸、塩基に対する耐性にも優れており、水が存在するところで用いてもガスの吸着性能を保持するができ、粉体色が白いことから各種用途での白色系ガス吸着剤として好適である。特に人体に直接触れる紙おむつや生理用ナプキンなどの衛生用品に用いる白色系ガス吸着剤として好適である。さらに、セリウム化

合物、チタン化合物およびアルカリとを混合することにより、該セリウム化合物と該チタン化合物を中和し、次いで得られた生成物を分別し、乾燥して製造されるセリウム酸化物とチタン酸化物とからなる複合粉体は、ガス吸着剤のほか、顔料、触媒、光触媒、触媒担体、フィルター、紫外線吸収剤、セラミックス原料などに用いることができるなど、工業上甚だ有用なものである。

PAT-NO: JP406254389A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06254389 A
TITLE: GAS ADSORBENT
PUBN-DATE: September 13, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MARUO, MASATAKE
WATANABE, MITSURU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD N/A

APPL-NO: JP05347652

APPL-DATE: December 24, 1993

INT-CL (IPC): B01J020/06, A61L009/01 , A61L009/16

US-CL-CURRENT: 502/400

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a gas adsorbent excellent in adsorbing performance to ammonia, mercaptan, etc., independent of the presence of water and increasing the range of its use as a white adsorbent by incorporating cerium oxide as an effective component.

CONSTITUTION: This gas adsorbent contains ≥0.1wt.%, preferably 5-100wt.% (expressed in terms of CeO<SB>2</SB>) cerium oxide as the effective component or ≥0.1wt.%, preferably 5-100wt.% composite powder consisting of cerium oxide and titanium oxide.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio